

03. 6. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

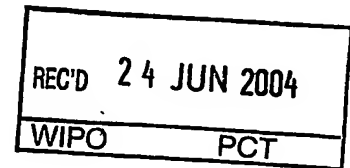
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   6 月   6 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 1 6 2 0 6 5  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 1 6 2 0 6 5 ]

出      願      人            花 王 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

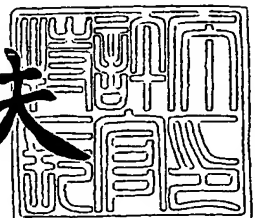


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   1 月 3 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 103K0078

【提出日】 平成15年 6月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C069/30

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

    【氏名】 沢田 広樹

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

    【氏名】 橋本 二郎

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

    【氏名】 美納 晴也

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

    【氏名】 前田 利次

【特許出願人】

    【識別番号】 000000918

    【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100087642

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 古谷 聡

    【電話番号】 03(3663)7808

【選任した代理人】

    【識別番号】 100076680

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 溝部 孝彦

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100091845

【弁理士】

【氏名又は名称】 持田 信二

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100098408

【弁理士】

【氏名又は名称】 義経 和昌

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 200747

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 モノグリセライド含有組成物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 グリセリンと、脂肪酸及びグリセリンエステルから選ばれる少なくとも1種のアシル基を有する化合物とを反応させてモノグリセライド含有組成物を製造する方法であって、鉄、コバルト及びマンガンから選ばれる少なくとも1種の金属を含む触媒を、金属として0.1～60ppm（グリセリンとアシル基を有する化合物の総重量に対する重量比）用いて反応を行う、モノグリセライド含有組成物の製造方法。

【請求項2】 アシル基を有する化合物のアシル基1モルに対し、グリセリンを1モル以上用いて反応させる、請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 グリセリンとアシル基を有する化合物とを反応させた後、金属を含む触媒の存在下でグリセリンを留去する、請求項1又は2記載の製造方法。

【請求項4】 金属が鉄である請求項1～3いずれかに記載の製造方法。

【請求項5】 グリセリンと脂肪酸との反応で脂肪酸基準の反応率が90%以上に達した後、あるいはグリセリンとグリセリンエステルとのエステル交換反応の際に、反応系内の水分量を500～5000ppmに保持する工程を有する、請求項1～4いずれかに記載の製造方法。

【請求項6】 アシル基を有する化合物のアシル基の炭素数が12～30である、請求項1～5いずれかに記載の製造方法。

【請求項7】 反応温度が180～270℃である、請求項1～6いずれかに記載の製造方法。

【請求項8】 GPC分析によって求めたモノグリセライド含有組成物中のモノグリセライド含量が55面積%以上である、請求項1～7いずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、モノグリセライド含量が高いモノグリセライド含有組成物の製造方法に関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

化粧品、食品、工業用の乳化剤あるいは潤滑油の油性剤等として広く使用されているモノグリセライドは、グリセリンと脂肪酸とのエステル化反応、あるいはグリセリンと油脂とのエステル交換反応により製造される。これらの反応は、無触媒又は触媒存在下で行われるが、一般に、グリセリン、モノグリセライド、ジグリセライド及びトリグリセライドの混合物が生じる。反応系は、通常、不均一系で、生成するモノグリセライド量は、脂肪酸相あるいは生成エステル相へのグリセリンの溶解度に影響されるため、単純に仕込みのグリセリン量を増やしてもモノグリセライド含量を上げることはできない。このため、より性能の高い、すなわち、高純度のモノグリセライドを得たい場合には、分子蒸留による精製が行われる。

#### 【0003】

特許文献1及び特許文献2には、5～15%の含水グリセリンを用いて、無触媒で油脂とのエステル交換反応を促進させる方法が開示されているが、水分量を保持するために系が加圧系になることその他、未反応の脂肪酸がかなりの量残存するという問題がある。

#### 【0004】

また、特許文献3には、Na等のアルカリ石鹼を触媒としたエステル交換反応によってグリセリンと油脂からモノグリセライドを製造する方法が開示されているが、反応後、未反応のグリセリンを蒸留で除く場合、逆反応によってモノグリセライド含量の低下が起こるのを押さえるために予め高温でアルカリ分を中和しなければならないことその他、濾過によっても分離できない中和塩が生成物中に残存するという問題がある。

#### 【0005】

そして、特許文献4には、グリセリン又はエチレングリコールと、脂肪酸又はグリセリンポリエステルを、鉄をはじめとする特定の遷移金属触媒の存在下に高

温で反応させ、モノグリセライドを製造する方法が開示されているが、触媒の中和は必要でないものの、使用量が金属として80～1700ppmであることから、そのままでは不溶分が多くて使用し難く、また、グリセリンを蒸留で除く際にも逆反応によるモノグリセライド含量の低下が促進されることから、予め、冷却後、ろ過又はデカンテーションで触媒を分離しておかなければならないという問題がある。しかも、ろ過ではグリセリンが残存した状態では、ろ過速度が遅く、デカンテーションでは収率が悪いという問題がある。また、蒸留によって未反応グリセリンを除く場合には、再び加熱しなければならないという工程的にも好ましくない点がある。

**【0006】****【特許文献1】**

米国特許第2474740号明細書

**【特許文献2】**

米国特許第2478354号明細書

**【特許文献3】**

米国特許第2206167号明細書

**【特許文献4】**

米国特許第2628967号明細書

**【0007】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明の課題は、分子蒸留器等の高価な濃縮装置や、特殊な高速回転攪拌剪断機を用いずに、グリセリンと、脂肪酸又はグリセリンエステルとから、モノグリセライド含量が高いモノグリセライド含有組成物を製造する方法を提供することにある。

**【0008】****【課題を解決するための手段】**

本発明は、グリセリンと、脂肪酸及びグリセリンエステルから選ばれる少なくとも1種のアシル基を有する化合物とを反応させてモノグリセライド含有組成物を製造する方法であって、鉄、コバルト及びマンガンから選ばれる少なくとも1

種の金属を含む触媒を、金属として0.1～60ppm（グリセリンとアシル基を有する化合物の総重量に対する重量比、以下同様）用いて反応を行う、モノグリセライド含有組成物の製造方法を提供する。

#### 【0009】

##### 【発明の実施の形態】

本発明に用いられるグリセリンとしては、特に限定されないが、純度95重量%以上のものが好ましい。

#### 【0010】

本発明に用いられる、脂肪酸及びグリセリンエステルから選ばれるアシル基を有する化合物は、分岐鎖、直鎖、飽和、不飽和のいずれのアシル基を有するものでもよいが、本発明の効果がより明確になる観点から、アシル基の炭素数は12～30が好ましく、14～22がより好ましい。

#### 【0011】

本発明に用いられる脂肪酸の具体例としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸等の単品脂肪酸、あるいは大豆油脂肪酸、なたね油脂肪酸、トール油脂肪酸等の混合脂肪酸が挙げられる。モノグリセライド含有組成物の取り扱い性に関わる低温流動性の観点から、ヨウ素価が80以上のものが好ましく、130以上のものがより好ましい。具体的は、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、大豆油脂肪酸、なたね油脂肪酸、トール油脂肪酸が好ましい。

#### 【0012】

本発明に用いられるグリセリンエステルとしては、上記脂肪酸とグリセリンを構成成分とするトリエステル、ジエステル及びそれらの混合物が挙げられる。また、モノエステルが含まれていても構わない。

#### 【0013】

本発明において、グリセリンとアシル基を有する化合物との反応割合は、モノグリセライド含量の高いモノグリセライド含有組成物を得、また1バッチ当たりの生産性を上げる観点から、アシル基を有する化合物のアシル基1モルに対し、グリセリン1モル以上が好ましく、1～3モルが更に好ましく、1.5～3モル

が特に好ましい。

#### 【0014】

本発明に用いられる鉄、コバルト及びマンガンから選ばれる少なくとも1種の金属を含む触媒としては、鉄、コバルト又はマンガンから選ばれる金属単体、又はその化合物が挙げられる。具体的には、鉄を含む触媒としては、還元鉄単体、三二酸化鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、四三酸化鉄 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、水酸化鉄 ( $\text{FeOOH}$ ) 等の酸化物及び水酸化物、酢酸鉄、プロピオン酸鉄、ステアリン酸鉄、オレイン酸鉄等の金属石鹸、塩化鉄 (II)、塩化鉄 (III) 等の塩化物等を挙げることができる。コバルトを含む触媒としては、コバルト単体、一酸化コバルト ( $\text{CoO}$ )、四三酸化コバルト ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )、炭酸コバルト、ステアリン酸コバルト、塩化コバルト (II) 等を挙げることができる。マンガンを含む触媒としては、マンガン単体、二酸化マンガン、四三酸化マンガン、ステアリン酸マンガン等を挙げることができる。触媒活性、取り扱い性、入手性の点から鉄を含む触媒が好ましく、特に水酸化鉄が好ましい。触媒の使用量は、反応時間の短縮、濾過負担の軽減等の観点から、金属として  $0.1 \sim 60 \text{ ppm}$  であり、 $0.5 \sim 10 \text{ ppm}$  が好ましく、 $0.5 \sim 5 \text{ ppm}$  がさらに好ましい。

#### 【0015】

本発明においては、モノグリセライド含量を高め、また遊離の脂肪酸量を低減させる観点から、グリセリンと脂肪酸との反応で脂肪酸基準の反応率 (下記式 (I) で表される) が  $90\%$  以上に達して、エステル化反応に比べエステル交換反応が支配的になった後、あるいはグリセリンとグリセリンエステルとのエステル交換反応の際に、反応系内の水分量を、 $500 \sim 5000 \text{ ppm}$ 、更に  $600 \sim 3000 \text{ ppm}$  に保持するように制御する工程を有することが好ましい。水分量の制御は、水分計を使用して反応液の水分量を経時的に測定しながら、反応槽への窒素等の不活性ガスの導入量を調整する方法で行うことができる。

#### 【0016】



## 【数1】

$$\text{反応率(\%)} = \left(1 - \frac{\text{未反応脂肪酸の重量}}{\text{仕込み脂肪酸の重量}}\right) \times 100 \quad (\text{I})$$

## 【0017】

グリセリンとアシル基を有する化合物との反応の温度は、油層へのグリセリンの溶解度を向上させると共に、エステル化反応及びエステル交換反応速度を向上させる観点から180℃以上が好ましく、副生成物であるジグリセリンの生成を抑制する観点から270℃以下が好ましい。具体的には180～270℃が好ましく、さらに好ましくは200～260℃、最も好ましくは240～255℃である。反応時間は、高温での長時間の加熱は、グリセリンの縮合物であるジグリセリンの副生量が増えるので、温度との兼ね合いがあるものの、250℃以上では、12時間以下が好ましく、7時間以下がさらに好ましく、5時間以下が最も好ましい。

## 【0018】

本発明の方法で得られるモノグリセライド含量が高いモノグリセライド含有組成物は、そのまま使用することもできるが、グリセリン及び金属を含む触媒を除去しても良い。グリセリン及び金属を含む触媒を除去する場合には、生産性の観点から、金属を含む触媒の存在下でグリセリンを留去することが好ましい。即ち、グリセリンの留去前に金属を含む触媒を濾過しようとする、濾材の耐熱性及び触媒の除去性の問題から、一旦100℃以下に冷却し触媒を濾過後、再び高温にしてグリセリンを留去しなければならないという工程上の煩雑さがあるが、本発明においてはこの煩雑さを回避できる。また、グリセリンを留去してから金属を含む触媒を濾過する方法には、濾過時に粘度の高いグリセリンが存在しないことから濾過速度が速まるという利点もある。具体的には、反応後、減圧でグリセリンを留去し、必要に応じてさらに減圧で水蒸気を供給してグリセリンを留去した後、濾過により金属を含む触媒を除去する。グリセリンの留去は、バッチ式で、又は薄膜式蒸留器を用いて連続式で行うことができる。バッチ式でグリセリンを留去する場合、温度は好ましくは200℃以下、更に好ましくは180℃以下

、圧力は好ましくは53 kPa以下、更に好ましくは2.7 kPa以下の条件が  
用いられる。濾過は、所謂ゼータ電位による吸着作用を有するゼータ電位フ  
ィルターを用いて簡便に行うことができる。

#### 【0019】

本発明におけるモノグリセライド含量とは、GPC分析（ゲルパーミエーショ  
ンクロマトグラフィー）により、下式(II)に従って求めたものをいい、モノグリ  
セライド、ジグリセライド及びトリグリセライドの合計に対するモノグリセライ  
ドのGPC分析における面積割合を意味する。

#### 【0020】

##### 【数2】

$$\text{モノグリセライド含量(面積\%)} = \frac{\text{MG}}{[\text{MG} + \text{DG} + \text{TG}]} \times 100 \quad (\text{II})$$

#### 【0021】

[MG: GPCのモノグリセライド面積

DG: GPCのジグリセライド面積

TG: GPCのトリグリセライド面積]

本発明の方法により、モノグリセライド含量が55面積%以上という高含量の  
モノグリセライド含有組成物が得られる。生産性の観点から、モノグリセライド  
含量が75面積%までの高含量化ができる。具体的には、55～75面積%、更  
に60～75面積%のモノグリセライド含量の組成物を製造することができる。

#### 【0022】

##### 【実施例】

モノグリセライド含量はGPC分析により求めた。カラムとして東ソー（株）  
製のTSK gel G2000HXL及びTSK gel G1000HXLを直列に連結し、  
検出器としてRI（示差屈折率計）を、溶離液としてTHF（テトラヒドロフラ  
ン）を使用した。

#### 【0023】

また、グリセリン及びジグリセリンの含量はGC分析（ガスクロマトグラフィ

一) により定量し、鉄含量は I C P 分析 (誘起結合プラズマ発光分析) により定量した。

#### 【0024】

##### 実施例 1

攪拌機、脱水管-冷却管、温度計、窒素導入管付きの 2 L 四ツ口フラスコに、グリセリン 480 g、トール油脂肪酸 750 g を入れ [グリセリン/脂肪酸 (モル比) = 2.0]、少量の水に懸濁させた水酸化鉄を鉄として 2 ppm 添加し、窒素を液上空間部に 100 mL/分流通しながら 400 r/min で攪拌下、約 1.5 時間かけて 250℃ まで昇温した。250℃ に達した後、その温度で 4 時間反応させた。酸価、水分量、及びモノグリセライド含量を経時的に分析した結果、脂肪酸基準の反応率が 90% 以上での水分量は 700~1900 ppm で推移した。反応後の生成物中のモノグリセライド含量は 67 面積% であった。

#### 【0025】

続いて、反応混合物を減圧下で還流させることにより 170℃ まで冷却し、そのままグリセリンを、圧力 2.7 kPa 以下で減圧留去し、さらに 150℃、2 kPa で 2 時間水蒸気を供給した後、ゼータプラス 30 S (キュノ (株) 製) を用いて加圧で吸着濾過して、モノグリセライド含有組成物を得た。組成物中のモノグリセライド含量は 64 面積%、酸価は 0.2 mg KOH/g、グリセリン含量は 0.3 重量%、ジグリセリン含量は 0.3 重量%、鉄含量は 0.1 ppm 以下であった。

#### 【0026】

##### 実施例 2

水酸化鉄をステアリン酸鉄に変える以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、同様にグリセリンを除いて吸着濾過を行った。反応後の生成物中のモノグリセライド含量は 65 面積%、脂肪酸基準の反応率が 90% 以上での水分量は 600~1300 ppm で推移した。また、吸着濾過後の組成物中のモノグリセライド含量は 62 面積%、酸価は 0.2 mg KOH/g、グリセリン含量は 0.4 重量%、ジグリセリン含量は 0.4 重量%、鉄含量は 0.1 ppm 以下であった。

#### 【0027】

## 実施例 3

窒素を液中に 100 mL/分吹き込み、反応を 6 時間行う以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、同様にグリセリンを除いて吸着濾過を行った。反応後の生成物中のモノグリセライド含量は 63 面積%、脂肪酸基準の反応率が 90% 以上での水分量は 300~400 ppm で推移した。また、吸着濾過後の組成物中のモノグリセライド含量は 61 面積%、酸価は 0.3 mg KOH/g、グリセリン含量は 0.4 重量%、ジグリセリン含量は 0.5 重量%、鉄含量は 0.1 ppm 以下であった。

【0028】

## 実施例 4

水酸化鉄を塩化鉄 (II) 四水和物に、添加量を鉄として 10 ppm に変える以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、同様にグリセリンを除いて吸着濾過を行った。反応後の生成物中のモノグリセライド含量は 66 面積%、脂肪酸基準の反応率が 90% 以上での水分量は 600~1500 ppm に推移した。また、吸着濾過後の組成物中のモノグリセライド含量は 63 面積%、酸価は 0.2 mg KOH/g、グリセリン含量は 0.5 重量%、ジグリセリン含量は 0.3 重量%、鉄含量は 0.1 ppm 以下であった。

【0029】

## 実施例 5

トール油脂肪酸を大豆油に変え、仕込み量を大豆油のアシル基 1 モルに対し、グリセリン 2 モルになるよう変更し、水酸化鉄の添加量を鉄として 10 ppm に、反応時間を 10 時間に変える以外は実施例 1 と同様にして反応を行い、同様にグリセリンを除いて吸着濾過を行った。反応後の生成物中のモノグリセライド含量は 64 面積%、脂肪酸基準の反応率が 90% 以上での水分量は 600~1400 ppm で推移した。また、吸着濾過後の組成物中のモノグリセライド含量は 61 面積%、酸価は 0.4 mg KOH/g、グリセリン含量は 0.4 重量%、ジグリセリン含量は 0.9 重量%、鉄含量は 0.1 ppm 以下であった。

【0030】

## 比較例 1

水酸化鉄を添加せずに実施例 3 と同様にして反応を行い、同様にグリセリンを除いて吸着濾過を行った。反応後の生成物中のモノグリセライド含量は 54 面積%、脂肪酸基準の反応率が 90% 以上での水分量は 300~400 ppm で推移した。また、吸着濾過後の組成物中のモノグリセライド含量は 51 面積%、酸価は 0.3 mg KOH/g、グリセリン含量は 0.4 重量%、ジグリセリン含量は 0.7 重量%であった。

#### 【0031】

##### 比較例 2

水酸化鉄を水酸化ナトリウムに変え、ナトリウムとして 10 ppm 添加する以外は実施例 3 と同様にして反応を行い、中和せずにグリセリンを減圧蒸留で除去した。反応後の生成物中のモノグリセライド含量は 62 面積%、脂肪酸基準の反応率が 90% 以上での水分量は 300~400 ppm で推移した。また、グリセリン蒸留後の組成物中のモノグリセライド含量は 48 面積%、グリセリン含量は 3.1 重量%、ジグリセリン含量は 0.7 重量%であった。

#### 【0032】

##### 【発明の効果】

本発明の方法により、分子蒸留器等の高価な濃縮装置や、特殊な高速回転攪拌剪断機を用いずに、グリセリンと、脂肪酸又はグリセリンエステルとから、モノグリセライド含量が高いモノグリセライド含有組成物を容易に得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 分子蒸留器等の高価な濃縮装置や、特殊な高速回転攪拌剪断機を用いずに、グリセリンと、脂肪酸又はグリセリンエステルとから、モノグリセライド含量が高いモノグリセライド含有組成物を製造する方法の提供。

【解決手段】 グリセリンと、脂肪酸及びグリセリンエステルから選ばれる少なくとも1種のアシル基を有する化合物とを反応させてモノグリセライド含有組成物を製造する方法であって、鉄、コバルト及びマンガンから選ばれる少なくとも1種の金属を含む触媒を、金属として0.1～60ppm（グリセリンとアシル基を有する化合物の総重量に対する重量比）用いて反応を行う、モノグリセライド含有組成物の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 6 2 0 6 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 0 9 1 8 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 1 4 番 1 0 号

氏 名

花王株式会社